

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
Année 1924-1925. N°

Action de l'Acide picrique sur les pinènes

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le novembre 1925

PAR

Ange ADIDA

Pharmacien de 1^{re} classe
Ancien élève de l'Institut Pasteur
Ex-Interne des Hôpitaux d'Alger

JURY { MM. M. DELÉPINE, Président.
E. TASSILLY, Chargé de cours.
A. DAMIENS, Agrégé.

PARIS
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49
1925



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
Année 1924-1925. *No*

Action de l'Acide picrique sur les pinènes

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le novembre 1925

PAR

Ange ADIDA

Pharmacien de 1^{re} classe
Ancien élève de l'Institut Pasteur
Ex-Interne des Hôpitaux d'Alger



JURY { MM. M. DELÉPINE, Président.
E. TASSILLY, Chargé de cours.
A. DAMIENS, Agrégé.

PARIS
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49
1925

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, I.
 PERROT, *Assesseur*, O. ✱, I.
 G. DURSANT, *Secrétaire*, ✱, I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. ✱, I. Botanique Générale.
 H. GAUTIER, O. ✱, I. Chimie minérale.
 RADAIS, O. ✱, I. Cryptogamie et Microbiologie.
 BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, I. Chimie organique.
 PERROT, O. ✱, I. Histoire Naturelle des Médicaments.
 COUTIERE, ✱, I. Zoologie.
 BERTHELOT, Membre de l'Institut, I. Physique.
 GRIMBERT, ✱, I. Chimie biologique.
 LEBEAU, O. ✱, I. Pharmacie chimique.
 DELÉPINE, O. ✱, I. Hydrologie et Hygiène.
 GUERBET, ✱, I. Toxicologie.
 BOUGAULT, ✱, I. Chimie analytique.
 N. Pharmacie galénique.

Doyens honoraires : MM. GUIGNARD, C. ✱, I. et H. GAUTIER, O. ✱, I.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, O. ✱, I. et VILLIERS, ✱, I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, ✱, I. Minéralogie.
 MARC HONORAT, ✱, I. Législation Déontologie pharmaceutiques.
 LUTZ, ✱, I. Cryptogamie.
 GUCIM, ✱, I. Botanique.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, I.	MM. GUÉRIN, ✱, I.	MM. LAUNOY, ✱, A.
DAMIENS, A.	LUTZ, ✱, I.	HÉRISSEY, ✱, I.
TASSILLY, ✱, I.	GORIS, ✱, I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, I. Chimie générale.
 COUSIN, ✱, I. Chimie analytique.
 SOUÈGES, I. Micrographie.
 LEROUX, I. Physique.
 DEVAL, I. Microbiologie.
 FRANÇOIS, ✱, I. Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BARRAU-DIHIGO, I.

A LA MÉMOIRE VÉNÉRÉE DE MES GRANDS PARENTS.

A MA MÈRE, A MON PÈRE.

Je dédie ces modestes pages, faible témoignage de fervente affection et de profonde reconnaissance.

A MON FRÈRE, LE DOCTEUR PROSPER ADIDA.

En souvenir des longues années d'études passées ensemble et de l'affection étroite qui nous a toujours unis.

A MES FRÈRES ET SŒURS.

A MA FAMILLE.

AU DOCTEUR MARCEL PARIENTÉ.

Témoignage de sincère amitié.

A MES AMIS.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR DELÉPINE

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
PHARMACIEN DES HOPITAUX

*Auquel je suis heureux d'exprimer ici ma
respectueuse gratitude pour la direction
bienveillante et éclairée qu'il n'a cessé
de prodiguer à mes travaux.*

A MONSIEUR CHARONNAT

PHARMACIEN DES HOPITAUX
PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

*Qui m'a aidé dans mes recherches avec une
bienveillance aussi amicale que compé-
tente, dont je conserverai l'excellent
souvenir.*

A MES JUGES

A MES MAITRES

DE LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET PHARMACIE D'ALGER

INTRODUCTION

L'action de l'acide picrique sur l'essence de térébenthine française a été étudiée pour la première fois, en 1885, par Lextreit qui fut si longtemps chef des travaux pratiques dans cette faculté même ; son travail fut vraisemblablement inspiré par G. Bouchardat. La même année, Lextreit étudia aussi l'action du même acide sur un carbure alors dénommé thymène.

Quelques années plus tard, en 1893, deux chimistes anglais, William A. Tilden et Martin O. Forster, reprirent le travail relatif aux essences de térébenthine avec un peu plus de détails.

Une différence saillante ressort de ces divers travaux. Tandis que Lextreit avait obtenu des dérivés optiquement actifs, les auteurs anglais n'en eurent que d'inactifs, bien que] s'étant servis d'essences actives également.

M. le professeur Delépine m'a chargé de reprendre ces recherches dont les résultats étaient si divergents ; il était intéressant, d'autre part, d'examiner le cas si particulier de l'acide picrique. Jusqu'à ce jour, on a étudié l'action d'acides minéraux ou d'acides organiques vrais sur les essences de térébenthine. Or, on sait que l'acide picrique est dans le domaine organique un cas particulier de fonction acide ; on pouvait

donc se demander quelle serait dans ce cas la marche des réactions?

Pendant le cours de mes recherches commencées en octobre 1924, deux Japonais, Y. Murayama et K. Otsuka ont publié, en juillet 1925, des travaux sur la question. Leurs résultats sont encore différents de ceux des auteurs précédents. De plus amples détails se retrouveront plus loin.

J'ai repris méthodiquement ces travaux, en m'astreignant à les exécuter avec des espèces chimiques aussi bien définies que possible, car on sait que le terme essence de térébenthine s'applique à des mélanges variables.

Voici le plan de mon travail :

Chapitre I. — Action de l'acide picrique sur les hydrocarbures.

A. Combinaisons dites moléculaires,

B. Cas des pinènes,

a) Travail de Lextreit,

b) Travail de William A. Tilden et Martin O. Forster.

c) Travail de Y. Murayama et K. Otsuka,

Chapitre II. — Source d'essence de térébenthine et extraction des constituants. Thymène,

Chapitre III. — Action de l'acide picrique sur le d-pinène α .

a) Etude des picrates formés.

b) Etude des carbures récupérés,

Chapitre IV. — Action de l'acide picrique sur le l-pinène β ou nopinène.

a) Etude des picrates formés.

b) Etude des carbures récupérés.

CONCLUSIONS

En terminant cet exposé, je me fais un devoir de remercier

M. le professeur Delépine de l'empressement bienveillant avec lequel il m'a ouvert son laboratoire, des conseils éclairés qu'il n'a cessé de me donner dans l'exécution de mon travail ; je suis heureux de lui exprimer ici tous mes sentiments de vive gratitude.

Je remercie très cordialement tous ceux qui, à des titres divers, m'ont facilité ma tâche, en particulier M. Charonnat, pharmacien des Hôpitaux, MM^{les} Duchesne et Grandperrin, ingénieurs chimistes.

CHAPITRE PREMIER

Action de l'acide picrique sur les hydrocarbures

A. — COMBINAISONS DITES MOLÉCULAIRES

L'acide picrique ou trinitrophénol se combine assez facilement avec quelques hydrocarbures pour former des combinaisons plus ou moins stables. Celles-ci sont le plus souvent dédoublées par l'action des alcalis en picrate et hydrocarbure.

La première combinaison en date est celle du benzène que Fritzsche (1) découvrit en 1859. Il ne tarda pas à en faire connaître d'autres avec le naphthalène et l'anthracène, de sorte que l'on a désigné parfois les solutions d'acide picrique sous le nom de réactif de Fritzsche. M. Berthelot fit également des travaux sur d'autres combinaisons. On les prépare un peu différemment suivant les cas. Je signalerai les plus importantes.

COMBINAISON BENZÉNIQUE $C^6H^2(NO^2)^3OH + C^6H^6$

Le benzène dissout à la température ordinaire 8 à 10 o/o d'acide

(1) J. FRITZSCHE. — *Ann. der. Chem. und. Pharm.*, 1859, t. 109, p. 247.

picrique, et beaucoup plus à chaud. Une solution benzénique saturée à l'ébullition d'acide picrique donne par refroidissement une riche cristallisation de la combinaison. Celle-ci se présente sous forme de cristaux brillants jaune clair qui, dans l'eau mère ou dans une atmosphère de vapeur de benzène demeurent transparents. Exposés à l'air, ces cristaux, par suite de la volatilisation du benzène, se recouvrent de taches blanc jaunâtre qui envahissent peu à peu toute la masse. Quand tout le benzène s'est volatilisé, il ne reste plus que de petits cristaux d'acide picrique. C'est donc une combinaison instable qui s'est formée. Elle fond entre 85 et 90° en donnant un liquide jaune pâle. Elle se dissout sans décomposition dans l'alcool, l'éther, et ne peut cependant recristalliser de ces solutions. L'eau la décompose avec séparation de benzène.

COMBINAISON NAPHTALÉNIQUE $C^8H^2(NO^2)^3OH + C^{10}H^8$

Elle s'obtient en dissolvant la naphthaline et l'acide picrique dans de l'alcool chaud. Par refroidissement de la solution, il se forme des aiguilles de couleur jaune d'or. On peut également obtenir cette combinaison en opérant à froid. Dans ce cas, on obtient des aiguilles beaucoup plus fines. On peut aussi opérer un milieu benzénique. La combinaison fond à 149° en donnant un liquide limpide, de couleur jaune orangé foncé, et il se volatilise en même temps un peu de naphthaline. Le picrate se dissout sans décomposition dans l'alcool, l'éther et le benzène; il s'en sépare dès qu'on évapore les solvants. A froid, l'eau ne le décompose que superficiellement. A chaud, la décomposition se fait lentement et avec volatilisation de naphthaline.

COMBINAISON ANTHRACÉNIQUE $C^6H^2(NO^2)^3OH + C^{14}H^{10}$

Cette combinaison s'obtient en faisant réagir l'anthracène

$C^{14}H^{10}$ sur un excès d'acide picrique en solution dans le benzène bouillant.

On ne doit pas employer comme solvants l'alcool et l'éther. Par refroidissement de la solution benzénique, on obtient des cristaux rouge rubis-foncé.

COMBINAISON ACÉNAPHTÉNIQUE ⁽¹⁾ $C^8H^8(NO^2)^3OH + C^{18}H^{10}$

L'acénaphène se dissout dans 80 parties d'alcool froid ; cette liqueur précipite une solution alcoolique d'acide picrique en donnant de belles aiguilles orangées.

COMBINAISON CHRYSÈNIQUE ⁽²⁾ $C^6H^2(NO^2)^3OH + C^{18}H^{12}$

On dissout le chrysène à chaud dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée à froid. Il se produit par refroidissement, de très petites aiguilles jaunées, assemblées en forme de houppes. Si le refroidissement est très lent, les houppes jaunées du picrate de chrysène tendent à se développer en masses sphéroïdales, hérissées de petites aiguilles.

COMBINAISON FLUORÉNIQUE ⁽³⁾ $C^6H^2(NO^2)^3OH + C^{18}H^{10}$

Elle se forme en dissolvant le carbure et l'acide picrique dans un très petit volume de toluène bouillant. La liqueur se colore aussitôt en rouge, et si elle est suffisamment concentrée, elle laisse déposer des aiguilles rouge rubis.

Ces aiguilles se forment également lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution alcoolique d'acide picrique en présence de fluorène.

On a dans ces quelques exemples, les principaux types de combinaisons de l'acide picrique avec les carbures. Toutes sont

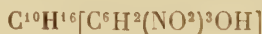
(1) (2) (3) M. BERTHELOT, — *Ann. Chim. Phys.*, [4], 1867, t. 12, p. 180.

décomposables par l'ammoniaque étendue à froid avec séparation du carbure.

L'acide picrique se combine aussi, comme on le sait, à des composés oxygénés, comme l'apiol, ou azotés comme l'indol, les alcaloïdes, toujours assez peu solidement pour qu'on puisse considérer les substances obtenues comme des combinaisons moléculaires ou tout au plus comme des sels. Il ne va plus en être de même avec les carbures de l'essence de térébenthine.

B. — CAS DES PINÈNES

a) **Travail de Lextreit.** — En 1885, Lextreit ⁽¹⁾ ⁽²⁾ fit réagir l'acide picrique sur l'essence de térébenthine vers la température de 150°. Il abandonna ensuite à elle-même la liqueur limpide et, par refroidissement, il obtint un corps cristallisé de formule ⁽³⁾ :



Son analyse a donné :

	I	II	Calculé pour $C^{10}H^{16}[C^6H^2(NO^2)^3OH]$
C . . .	51,81	52,36	52,60
H . . .	5,52	5,57	5,205
N . . .	12,10	13,40	11,51
O . . .	30,57	28,30	30,685

Ce corps, débarrassé de l'acide picrique en excès et d'une

⁽¹⁾ LEXTREIT. — Action de l'acide picrique sur l'essence de térébenthine, *J. Ph. et Chimie*, [5], 1885, t. 12, p. 211, 424.

⁽²⁾ LEXTREIT. — Action de l'acide picrique sur le térébenthène et sur le thymène, *C. R. Ac. Sc.*, 1886, t. 102, p. 555.

⁽³⁾ Lextreit écrivait sa formule en notation équivalente :



matière colorante brune qui le souillent, se présente sous forme de lamelles cristallines incolores, qui s'altèrent rapidement à la lumière. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, se dissout assez facilement dans l'alcool bouillant. L'éther et le sulfure de carbone le dissolvent en grande proportion, dès la température ordinaire. A froid, l'ammoniaque et les solutions de potasse et de soude le décomposent à peine. A l'ébullition, la décomposition est complète : il se forme un sublimé blanc répondant à la formule $C^{10}H^{18}O$ d'un bornéol. Le composé qui lui a donné naissance dit Lextreit, doit être considéré comme un éther picrique et non comme un picrate d'hydrocarbure. Le bornéol obtenu est lévogyre, et son pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha]_D = -37^\circ$, très voisin de celui du camphre de Bornéo, mais de signe contraire ; comme lui, il fond à 199° - 200° et bout à 211° . L'acide nitrique de densité 1,20 l'oxyde en formant un produit très volatil dont l'odeur est identique à celle du camphre des laurinéas. Il en a la composition, il est lévogyre $[\alpha]_D = -31^\circ,2$. Son point de fusion et son point d'ébullition se confondent avec ceux du camphre naturel.

Il est intéressant, dit l'auteur, de déterminer si l'acide picrique se combine avec les isomères du térébenthène. Lextreit n'a pu constater aucune réaction, ni avec l'isotérébenthène (notre dipentène ou limonène), ni avec le térébenthène (?) ⁽¹⁾, ou le camphène. Il en est de même, ajoute-t-il, du carbure qui a subi l'action de l'acide picrique ; après rectification, les parties qui passent de 156 à 158° , point d'ébullition du carbure primitif, ne sont plus aptes à se combiner avec cet acide. Après

(1) On peut se demander ce que Lextreit a voulu désigner ici sous le nom de térébenthène, puisqu'en son temps c'était le carbure de tête de l'essence de térébenthine dont il vient précisément de démontrer la faculté de combinaison. Il a voulu parler sans doute du térébène.

réaction, leur pouvoir rotatoire s'est légèrement élevé : de $-38^{\circ}15'$ il est devenu $-40^{\circ}20'$.

Lextreit dit également que l'acide picrique se combine avec le thymène ⁽¹⁾ ⁽²⁾.

Le produit formé a la même composition et les mêmes propriétés que le précédent. Cela lui a permis d'obtenir le bornéol et le camphre qui se rattachent au thymène. Ces corps sont lévogyres : leurs pouvoirs rotatoires sont très voisins de ceux du bornéol et du camphre préparés avec le picrate de térébenthène ; ils ont les mêmes points de fusion et d'ébullition que ces derniers.

Lextreit après s'être proposé de reprendre ses travaux, n'y est jamais revenu. Ses recherches, en dehors de l'observation relative au térébenthène faite au bas de la p. 9, appellent d'autres commentaires.

En premier lieu, il est curieux qu'un bornéol ayant $[\alpha]_D = -37^{\circ}$ donne un camphre ayant $[\alpha]_D = -31^{\circ}$; en second lieu, que le carbure récupéré passant au point d'ébullition du pinène α , ne veuille plus se combiner à l'acide picrique ; enfin, il eût été intéressant qu'il eût défini ce qu'il appelait thymène. On ne trouve dans les notes de Lextreit aucun détail concernant les proportions des composés mis en œuvre, ni des rendements. Il n'indique pas non plus le pouvoir rotatoire, ni le point de fusion de son picrate. A noter encore, que ce singulier composé forme avec la potasse un sel cristallisé polychroïque ayant l'aspect du platinocyanure de potassium.

b) Travail de MM. Tilden et O. Forster ⁽¹⁾. — Ces

⁽¹⁾ LEXTREIT. — Action de l'acide picrique sur le térébenthène et sur le thymène, *C. R. Ac. Sc.*, 1886, t. 102, p. 555.

⁽²⁾ LEXTREIT. — Note sur un bornéol et un camphre gauches dérivés du thymène, *J. Ph. et Chimie*, [5], 1886, t. 13, p. 265.

auteurs disent qu'on chauffe l'acide picrique dans un récipient avec dix fois son poids de pinène. L'acide picrique fond. On agite fréquemment le contenu du ballon. On élève progressivement la température de manière à terminer au point d'ébullition. La chaleur dégagée par la réaction est alors suffisante pour maintenir pendant quelques temps l'ébullition du liquide, sans qu'on ait besoin d'avoir recours à une source de chaleur extérieure. Il se produit de l'eau dans la réaction, et l'acide est partiellement transformé en une masse goudronneuse. Ceci se produit même quand le carbure et l'acide picrique ont été séchés préalablement. Lorsque la réaction est terminée, et que l'acide picrique résiduel commence à se solidifier, on décante le liquide brun surnageant dans un cristallisateur. Il se forme des touffes d'aiguilles brun jaune pâle, quelquefois mélangées avec un peu de matière résineuse. On lave ces cristaux avec une petite quantité d'alcool pour enlever l'essence et les impuretés résineuses. On les broie plusieurs fois dans un mortier avec de petites quantités d'eau, aussi longtemps que les eaux de lavage sont colorées en jaune. Le résidu est encore lavé avec de l'alcool froid dans lequel il n'est que très peu soluble, et le composé est finalement purifié par deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant. Le picrate ainsi préparé, forme des plaques brillantes jaune paille. Sous l'influence de la lumière solaire, elles deviennent rouge foncé.

Le picrate de térébenthène fond à 133°. Il est facilement soluble à froid dans l'éther, à chaud dans l'éther de pétrole léger, dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'acide acétique glacial cristallisable. De ces solvants, il se sépare par refroidissement. La composition est correctement représentée par la formule de

(1) A. TILDEN et O. FORSTER. — *Journ. Chem. Soc.*, 1893, t. 63, p. 1388.

Lextrait $C^{10}H^{16}, C^6H^2 (NO^2, ^3OH$. Le composé obtenu à partir des essences de térébenthine américaines est identique à celui préparé avec l'essence française ajoutent-ils ⁽¹⁾ La solution de picrate dans le sulfure de carbone et l'éther de pétrole léger ne décolore pas le brome ⁽²⁾. L'acide chlorhydrique ne réagit pas sur le picrate, même à chaud. Lorsqu'on fait bouillir le picrate avec de la potasse aqueuse, ou de la baryte, il se forme dans le distillat du bornéol comme l'a indiqué Lextrait. Le bornéol obtenu dans ces expériences était optiquement inactif.

Lorsque le picrate est chauffé seul, il fond d'abord en donnant un liquide jaune et commence à se décomposer. Un liquide incolore distille et se solidifie par refroidissement. Ce n'est autre que du camphène. La manière la plus commode d'opérer, consiste à chauffer le picrate jusqu'à ce que le camphène commence à distiller. On fait passer un courant de vapeur sur la masse en fusion. Le résidu, par refroidissement, donne de l'acide picrique. Le camphène obtenu ⁽³⁾ fondait à 47° et possédait l'odeur caractéristique de cet hydrocarbure. On ne peut déceler aucune trace d'eau dans le distillat, lorsque le picrate est chauffé seul.

En outre, l'action de l'acide picrique sur le pinène, disent les auteurs, semble produire sur les carbures restants des changements similaires à ceux produits par l'action de l'acide sulfurique et autres acides. L'hydrocarbure devient optiquement inactif, et partiellement polymérisé. Par distillation, on obtient plusieurs fractions depuis environ 160° jusqu'à 175° , et au-dessus. De

(1) Cela est tout naturel puisque les auteurs obtiennent des composés inactifs; il est indifférent alors de partir d'une essence droite ou gauche. La phrase précédente laisse supposer que ce qu'ils appellent pinène, c'est le carbure de tête de l'essence française.

(2) Ce n'est donc pas un dérivé d'un terpinéol.

(3) Ce camphène devait être évidemment inactif.

la première fraction, on n'a pas réussi à séparer du camphène. Des fractions plus élevées, on peut obtenir facilement du dichlorhydrate de dipentène P.F = 50°. Le composé résultant de l'union de l'acide picrique avec les éléments du pinène n'est évidemment pas, disent-ils, un sel de bornyle ordinaire comme l'avait supposé Lextreit. Le bornéol n'est pas éthérifié lorsqu'on le chauffe avec de l'acide picrique seul jusqu'au point d'ébullition du mélange, ni lorsqu'on le dissout avec l'acide picrique dans l'éther et qu'on sature le liquide d'acide chlorhydrique.

Il diffère également des picrates des autres hydrocarbures en tant que ceux-ci sont tous dédoublés par l'action des alcalis en un picrate et hydrocarbure, tandis que le composé du pinène donne du bornéol et du picrate de potassium par action de la potasse aqueuse. Du bornéol et de la picramide (trinitranilide) sont formés, lorsqu'on utilise de l'ammoniaque alcoolique. La pyridine peut aussi saponifier ce composé. Les auteurs décrivent encore d'autres réactions, dont l'exposé n'est pas nécessaire.

Toutefois, ils ont reproduit le sel de potassium signalé par Lextreit, et l'ont analysé. Ils le formulent $C^{10}H^{16}, C^6H^2(NO_2)_2OK$. La formation de ce sel, si l'on suppose que l'éthérification du bornéol a lieu par l'oxydrile phénolique, constitue une singularité.

Le travail de Tilden et Forster présente une contradiction évidente avec celui de Lextreit, en ce qui concerne l'activité optique du picrate.

Peut-être, cela tient-il à ce qu'ils opèrent à une température plus élevée, et trop longtemps maintenue? On ne peut à ce sujet, faire aucune conjecture.

C) Travail de Y. Murayama et K. Otsuka ⁽¹⁾

Formation du bornéol à partir de l'essence de térébenthine.

Action de l'acide picrique et de l'acide styphnique sur l'essence de térébenthine. — L'essence de térébenthine de $d = 0,8733$, $[\alpha]_D = -5,91$ (10 cc) a été redistillée sur du sodium et la portion bouillant de 158° à 161° , de densité $0,8644$ et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -6,37$ a été employée. Le picrate préparé en chauffant cette essence et 0,25 partie d'acide picrique au bain-marie pendant plusieurs heures ($R^1 : 13 \%$), F. 133 , $[\alpha]_D^{20} = -15^\circ$ (xylène à 10%), donne un rendement de 43% en *l*-bornéol, F. 204° , $[\alpha]_D^{20} = -18^\circ$ (alcool à 10%). Par oxydation par l'acide azotique fumant, ce bornéol donne du camphre ($R^1 : 65 \%$), F. 175° , $[\alpha]_D^{20} = -20^\circ$.

Dans les eaux-mères, après enlèvement du picrate, on a obtenu un autre picrate isomère ($R^1 : 3 \%$), F. $97-99^\circ$ qui donne de petites quantités de bornéol F. $198-200^\circ$, et une substance huileuse. Comme une grande quantité d'isobornéol a été obtenue par l'hydrolyse des mêmes eaux-mères, les auteurs pensent que l'acide doit transformer le pinène de l'essence en camphène.

A partir de l'essence de térébenthine dextrogyre (produit américain) $d_{20} = 0,8700$, $[\alpha]_D = 8,55$, par une méthode analogue, les auteurs ont obtenu un picrate ($R^1 : 16 \%$), F. 133° , et 5% d'isopicrate; le bornéol obtenu à partir du picrate, fondait à 204° . Le picrate et le bornéol étaient inactifs optiquement.

On voit donc ici encore réapparaître des résultats difficilement

(1) Y. MURAYAMA et K. OTSUKA. — *J. Pharm. Soc. Japon*, n° 513, 1924, p. 909, 913, d'après le *Bull. Soc. Chim.*, 1925, (4), t. 38, p. 1073.

conciliables entre eux, puisque l'essence la plus active, l'américaine, engendre des dérivés inactifs, et l'essence la moins active, un picrate et un bornéol actifs.

CHAPITRE II

Source d'essence de térébenthine et extraction des constituants. Thymène

J'ai utilisé pour mes travaux l'essence de térébenthine de pin d'Alep, et l'essence dite de Bordeaux. La première est extraite de la gemme du pin d'Alep ou pin de Jérusalem (*Pinus halepensis*. Mill. Conifère), dont l'habitat est le pourtour de la Méditerranée (Grèce. Italie. Provence. Espagne. Algérie).

Elle a une composition très homogène ; la fraction de tête ne renferme que du pinène très dextrogyre mêlé d'un peu d'antipode.

Comme je m'étais proposé de travailler sur des corps aussi purs que possible, j'ai soumis cette essence à un certain nombre de rectifications dans le vide pour la purifier. L'essence initiale avait une rotation de $\varphi = + 38^{\circ}50'$ sous un décimètre. Je l'ai distillée dans le vide sous 19 mm. de pression à l'aide d'une grande colonne Dupont. Voici quelques-unes des fractions que j'ai obtenues :

500 cc d'essence $\rho = + 30^{\circ}50'$ ont fourni :

90 cc.....	$\rho = + 40^{\circ}50'$ ss 1 dm
180 cc.....	+ $40^{\circ}40'$
90 cc.....	+ $40^{\circ}30'$
90 cc.....	+ $40^{\circ}20'$
40 cc.....	+ $39^{\circ}40'$
10 cc résidu	
500 cc	

700 cc d'essence $\rho = + 40^{\circ}40'$

180 cc.....	$\rho = + 41^{\circ}$
180 cc.....	+ $40^{\circ}50'$
90 cc.....	+ $40^{\circ}40'$
180 cc.....	+ $40^{\circ}30'$
60 cc.....	+ $40^{\circ}10'$
10 cc résidu	
700 cc	

700 cc d'essence $\rho = + 40^{\circ}30'$

90 cc.....	$\rho = + 41^{\circ}$
360 cc.....	+ $40^{\circ}50'$
180 cc.....	+ $40^{\circ}40'$
60 cc.....	+ $40^{\circ}30'$
10 cc résidu	
700 cc	

Les portions ayant moins de $+ 41^{\circ}$, repassées à la distillation, se scindent sensiblement de la même façon. J'ai considéré la fraction $\rho = + 41^{\circ}$, comme un mélange de pinènes α droit et gauche qu'on ne pouvait plus séparer, ou tout au moins, qu'il n'était pas nécessaire de séparer davantage pour mes expériences. J'en ai déterminé la dispersion rotatoire :

λ	589	579	546	492	436	404
$\rho = + 41^{\circ}$	1	1.06	1.21	1.47	2.03	2.39

Ces chiffres concordent bien avec ceux indiqués par diffé-

rents auteurs pour le pinène α pur ⁽¹⁾. C'est avec cette fraction que j'ai fait mes expériences.

Quant à l'essence de Bordeaux, elle provient de la gemme du pin maritime (*Pinus Pinaster* ou *Pinus maritima*. Conifère.). Cet arbre croît sur une étendue de plus d'un million d'hectares dans le sud-ouest de la France.

La composition de l'essence de térébenthine de Bordeaux a été établie exactement à l'aide des méthodes d'analyses physiques. M. Darmois ⁽²⁾, a déterminé le premier sa composition, en utilisant une méthode basée sur l'étude du pouvoir rotatoire des diverses fractions obtenues par la distillation. L'étude de la dispersion rotatoire lui a permis de montrer que ces différentes fractions ne contiennent que deux carbures lévogyres, l'un, le $l - \alpha$ pinène gauche mêlé de droit qui bout à 155° et dévie de $- 38^{\circ}$ sous un décimètre pour la raie D, l'autre, le β pinène ou nopinène qui bout vers 163° et dévie de $- 19^{\circ}$.

Le problème du fractionnement de l'essence de térébenthine de Bordeaux est rendu des plus délicat par le voisinage du point d'ébullition de ses constituants. Le pinène α , dont la proportion dans cette essence est très élevée, peut être obtenu assez pur et en quantité notable par quelques distillations à l'aide d'une colonne usuelle. Il en est différemment, pour le nopinène ou β pinène, dont le point d'ébullition légèrement supérieur à celui de son isomère nécessite pour son isolement l'emploi d'une colonne puissante à grand reflux.

Je n'ai utilisé pour mes expériences que le nopinène, que j'ai obtenu en distillant de nombreuses fois dans le vide à l'aide

(1) M. Delépine indique par exemple le chiffres suivants :

λ	589	579	546	492	436
	1	1.043	1.185	1.515	2.017

(2) M. DARMOIS. — Thèse de Doctorat, Paris, 1900.

d'une grande colonne Dupont, des fractions de l'essence de térébenthine de Bordeaux ayant déjà été dépouillées en partie de leur pinène α . La durée de la distillation de 500 cc. d'essence était en moyenne de deux heures et demie.

Voici quelques-unes de ces distillations :

600 cc d'essence $\rho = -30^{\circ}14'$ ont fourni

60 cc	$-32^{\circ}52'$	60 cc	$-30^{\circ}30'$
40 cc	$-32^{\circ}48'$	50 cc	-29°
30 cc	$-32^{\circ}10'$	55 cc	-28°
50 cc	-32°	65 cc	-27°
120 cc	$-31^{\circ}30'$	60 cc	$-22^{\circ}18'$

600 cc d'essence $\rho = -28^{\circ}50'$ ont fourni

60 cc	-32°	40 cc	$-29^{\circ}6'$
40 cc	$-31^{\circ}24'$	35 cc	$-28^{\circ}24'$
50 cc	$-31^{\circ}20'$	65 cc	$-28^{\circ}20'$
60 cc	$-30^{\circ}38'$	50 cc	$-26^{\circ}16'$
55 cc	$-30^{\circ}20'$	45 cc	$-26^{\circ}10'$
30 cc	$-29^{\circ}30'$	55 cc	$-22^{\circ}10'$

600 cc d'essence $\rho = 26^{\circ}14'$ ont fourni

45 cc	$-30^{\circ}08'$	55 cc	$-26^{\circ}46'$
50 cc	$-30^{\circ}6'$	30 cc	-25°
30 cc	$-29^{\circ}16'$	40 cc	$-23^{\circ}50'$
60 cc	-29°	45 cc	$-23^{\circ}30'$
40 cc	$-27^{\circ}44'$	50 cc	$-23^{\circ}28'$
55 cc	$-27^{\circ}12'$	40 cc	$-18^{\circ}16'$
45 cc	$-27^{\circ}10'$		

En recommençant, on arrive à des portions se rapprochant de -20° . Voici encore quelques distillations dans ces régions :

600 cc d'essence $\rho = -24^{\circ}10'$ ont fourni

40 cc	-27°	50 cc	$-24^{\circ}30'$
60 cc	$-27^{\circ}14'$	35 cc	$-23^{\circ}30'$
45 cc	$-25^{\circ}46'$	45 cc	$-22^{\circ}30'$
50 cc	$-25^{\circ}30'$	60 cc	-22°
65 cc	$-25^{\circ}20'$	35 cc	$-21^{\circ}30'$
40 cc	-25°	60 cc	$-20^{\circ}42'$

650 cc d'essence $\rho = 19^{\circ}16'$ ont fourni

50 cc	— 25°40'	55 cc	— 19°30'
40 cc	— 24°30'	45 cc	— 17°50'
60 cc	— 23°30'	35 cc	— 16°30'
45 cc	— 22°40'	60 cc	— 15°20'
55 cc	— 21°30'	50 cc	— 14°30'
30 cc	— 21°22'	45 cc	— 14°
65 cc	— 20°30'		

600 cc d'essence $\rho = 18^{\circ}$ ont fourni

60 cc	— 21°50'	40 cc	— 19°
40 cc	— 21°	45 cc	— 18°50'
45 cc	— 20°50'	70 cc	— 18°30'
60 cc	— 20°	60 cc	— 18°20'
30 cc	— 19°50'	60 cc	— 18°
65 cc	— 19°30'		Résidu dévie bien moins

Dans le premier cas, les écarts entre tête et queue, atteignent 10° , tandis que dans le dernier, l'homogénéité devenue plus grande, laisse un écart bien moindre.

Malgré le désir que j'ai eu, je ne suis pas arrivé à des liquides tels que leur pouvoir rotatoire fût strictement constant dans les cinq ou six portions du fractionnement. J'ai pourtant distillé les mêmes carbures pendant deux mois. Quoiqu'il en soit, les produits dont les rotations sont de $-18^{\circ}50'$ à -20° , correspondent certainement à un carbure fort riche en β pinène ou nopinène, et c'est sur ces fractions que j'ai fait mes expériences. J'en ai déterminé la dispersion rotatoire (1) :

$\lambda =$	<u>589</u>	<u>578</u>	<u>546</u>	<u>492</u>	<u>436</u>	<u>404</u>
$\rho = -18^{\circ}50'$	1	1,030	1,095	1,151	1,094	0,84

MM. Delépine, Darmois, Dupont et Pariselle et tout

(1) Les ρ pour $\lambda = 492$ et 404 sont seulement approchés, en raison de la faible luminosité de ces raies de l'arc au mercure.

dernièrement M. Brus ont donné des chiffres un peu différents pour la dispersion du nopinène. Je n'en citerai que quelques-uns :

	$\lambda = 589$	578	546	492	436	404
M. Darmois — 19°5 = 1	1.032	1.105	1.160	1.125	—	—
M. Pariselle — 17°3 = 1	—	1.10	1.15	1.08	—	—
M. Delépine — 20°15 = 1	1.028	1.099	1.19	1.166	1.04	—
— 19°5 = 1	1.026	1.091	1.16	1.141	0.92	—
— 18°9 = 1	1.029	1.090	1.16	1.087	0.84	—
— 18°6 = 1	1.024	1.086	1.15	1.062	0.80	—
— 18° = 1	1.023	1.085	1.14	1.055	0.77	—
M. Brus — 18°8 = 1	1.033	1.081	—	1.063	—	—

Il convient d'observer comme l'a fait remarquer M. Delépine, que la dispersion varie assez vite suivant les fractions. et il est bien difficile de dire laquelle représente le nopinène le plus pur.

THYMÈNE

L'extract a fait réagir l'acide picrique sur un carbure dénommé thymène, sans donner aucune référence sur son origine. Ce composé ne fait plus partie de la nomenclature chimique actuelle. Il était intéressant de faire sa bibliographie, de l'identifier et de préciser sa composition chimique.

Le mot thymène a été créé en 1857 par Lallemand ⁽¹⁾, lors de son étude de l'essence de thym. Voici ce qu'il dit du thymène : c'est la partie la plus volatile de l'essence de thym qui distille entre 160 et 185°. On le purifie par des distillations répétées sur la potasse caustique. C'est un liquide incolore,

(1) A. LALLEMAND. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1857, [3], t. 49, p. 148.

d'une odeur douce de thym. Sa densité est 0,863 à 20°. Il possède, dit-il, la même composition et la même densité de vapeur que l'essence de térébenthine dont il est un des nombreux isomères. Il dévie le plan de polarisation vers la gauche ; mais son pouvoir rotatoire s'affaiblit un peu dans les rectifications répétées qu'on lui fait subir au contact de la potasse. La déviation la plus forte, observée sur une longueur de 100 millimètres, a été de 35 degrés, ce qui donnerait pour le thymène un pouvoir rotatoire bien inférieur à celui de l'essence de térébenthine. Il faut remarquer d'ailleurs, dit Lallemand, que le thymène ainsi préparé n'est pas chimiquement pur, il est impossible de le séparer complètement du cymène, avec lequel il est mélangé dans l'essence, et qui est tout à fait inactif.

Le thymène absorbe l'acide chlorhydrique avec un faible dégagement de chaleur. La combinaison reste liquide à — 20°. Purifiée avec de la craie et du noir animal, elle a donné 20 % de chlore. Le chlorhydrate de thymène présente donc la même composition que le chlorhydrate solide de l'essence de térébenthine. Le thymène s'échauffe beaucoup quand on le mélange avec un peu d'acide sulfurique. La distillation du mélange donne les mêmes produits que l'essence de térébenthine.

Schimmel et Co^o (1), en 1894 ont étudié également l'essence de thym française.

Après avoir éliminé les phénols par un traitement par la lessive de soude, ils ont soumis l'essence à la distillation fractionnée. Ils ont pu isoler ainsi, en petite quantité, une fraction passant de 155 à 165° qui a été reconnue par eux comme du pinène (2).

(1) BERICHT VON SCHIMMEL et Co^o, Octobre 1894.

(2) Les auteurs ne disent pas comment ils l'ont caractérisé.

Un peu plus tard, en 1898, M. H. Labbé ⁽¹⁾ a étudié avec plus de détails l'essence de thym. Les phénols enlevés, il a distillé l'essence avec une colonne Lebel et a obtenu les fractions suivantes :

155 — 158°	83 gr.
165 — 169°	67 gr.
174 — 177°	70 gr.
180 — 184°	30 gr.
195 — 200°	15 gr.
200 — 215°	28 gr.
230 — 250°	Résidu

Il a fait l'étude des portions ainsi fractionnées. La portion 155-158° ne présente, dit-il, aucun des caractères du pinène ; traitée par l'acide chlorhydrique elle ne donne pas de chlorhydrate cristallisé, mais brunit fortement avec décomposition. Elle est douée d'une odeur spéciale, et présente une grande solubilité dans l'alcool. Dans le but de différencier cet hydrocarbure du pinène, M. Labbé a fait son nitrosochlorure par la méthode au nitrite d'amyle. Il obtint de jolis prismes blancs fondant exactement à 106°5, point de fusion différent de celui du nitrosochlorure de pinène ⁽²⁾.

La fraude de l'essence de thym au moyen de l'essence de térébenthine est du reste assez connue, dit l'auteur, pour que l'on puisse penser que l'échantillon examiné par Schimmel et C^o contenait du pinène introduit artificiellement.

Devant ces divergences sur la présence du pinène dans l'essence de thym, j'ai repris sur les conseils de M. Delépine, et avec l'aide de M. Demigneux, l'étude des fractions de tête de différentes essences de thym. J'ai étudié successivement

⁽¹⁾ H. LABBÉ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1898, [3], t. 19, p. 1009.

⁽²⁾ Tous ces nitrosochlorures fondent de 103° à 106°.

un échantillon de thymène fourni par le commerce ⁽¹⁾, l'essence d'ajowan, l'essence de thym rouge d'Espagne, de thym de France et de serpolet.

Thymène du commerce

Le thymène que j'ai étudié, provenait de la maison d'essences et parfums de M. E. Baube, 19, rue Sainte-Croix de la Bretonnerie, Paris. Ce thymène était dextrogyre, et avait une rotation de $+ 9^{\circ}24'$. Je l'ai distillé à la pression ordinaire et à feu nu, en utilisant une petite colonne Vigreux. J'ai séparé après plusieurs fractionnements les portions distillant aux températures suivantes :

13 cc	180 à 185°
10 cc	185 à 192°
10 cc	192 à 200°
26 cc	200 à 205°
20 cc	205 à 212°5
50 cc	212°5 à 214°5
25 cc	214°5 à 216°

D'après ces résultats, on peut conclure qu'il n'y a pas de pinène dans ce thymène, attendu que le pinène bout à 156°.

Essence d'ajowan

J'ai mis en expérience 187 grammes d'essence de Ptychotis Ajowan (ombellifères). Après enlèvement des phénols, et entraînement par la vapeur d'eau, j'ai obtenu 105 grammes d'essence incolore. Celle-ci, soumise à la distillation fractionnée, a fourni les fractions suivantes :

(1) Les fabricants de thymol, au départ de l'ajowan, détiennent un produit qu'ils désignent sous le nom de thymène, et qu'ils vendent pour certains usages tels que ceux de la savonnerie.

1 gr. distillant de	160 à 172°	ρ sous 1 dm = + 5°10'
2 gr. 50 »	172 à 175°.....	+ 5°
11 gr. »	175 à 176°.....	+ 3°
20 gr. »	176 à 177°.....	+ 2°10'
26 gr. »	177 à 178°.....	+ 1°30'
24 gr. »	178 à 179°.....	+ 1°
7 gr. »	179 à 180°.....	+ 1°

La première fraction soumise à l'oxydation permanganique n'a pas donné d'acide pinonique. C'est donc, que l'essence d'ajowan ne contient pas de pinène parmi ses constituants.

Essence de thym rouge d'Espagne

Je suis parti de 232 grammes d'essence. Le thymol a été enlevé par trois épaissements successifs avec une solution aqueuse de posasse (40 gr. dans 200 cc. d'eau). La partie huileuse décantée, a été lavée plusieurs fois à l'eau pure, puis à l'acide chlorhydrique dilué.

L'essence colorée à ce moment en rouge, a été entraînée par la vapeur d'eau, ce qui a fourni 75 grammes d'un liquide incolore qui a été distillé à feu nu. Après quatre tours de fractionnement, on a recueilli les portions suivantes :

7 gr. 50 distillant de	158 à 165°	ρ sous 1 dm = + 5°24'
20 gr. »	165 à 175°.....	+ 3°30'
26 gr. »	175 à 180°.....	+ 1°30'
11 gr. 50 »	180 à 185°.....	— 1°30'
1 gr. 50 »	185 à 195°.....	— 1°32'
6 gr. queues.		

La première fraction soumise à l'oxydation permanganique, a fourni un acide pâteux, qui a été transformé en semi carbazone. Celle-ci après cristallisation dans l'alcool absolu, avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 44^{\circ},37$ et fondait à 201° .

Le pinène est donc un constituant de l'essence de thym rouge d'Espagne ; il est vraisemblable qu'il se trouve mélangé dans la

portion 158-165° avec des substances lévogyres, car un pinène ayant une rotation de + 5° ne fournirait pas une semi-carbazone aussi active.

Essence de thym de France

200 cc. d'essence de *Thymus vulgaris* (Labiales), traités comme ci-dessus, ont fourni 130 cc. de produits non phénoliques. Voici les portions obtenues après quatre tours de fractionnement :

15 cc	distillant de 158 à 163° p sous 1 dm	= — 3°50'
8 cc	» 163 à 166°.....	— 3°40'
50 cc	» 166 à 175°.....	— 0°14'
28 cc	» 175 à 186°.....	+ 3°
9 cc	» 186 à 190°.....	+ 1°30'
5 cc	résidus.	

La fraction distillant de 158 à 163°, oxydée par le permanganate de potassium, fournit un acide brut de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -10^{\circ},67$.

Pour mieux caractériser cet acide, j'en ai fait la semi-carbazone. Elle avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -7^{\circ},97$, et fondait à 203°. J'ai régénéré en partant de cette semi-carbazone, l'acide pinonique initial.

Pour cela, on dissout la semi-carbazone dans une solution très diluée de soude, et on la verse dans une solution aqueuse au $\frac{1}{2}$ d'acide chlorhydrique. L'acide pinonique est déplacé ; on l'enlève par trois épaissements successifs à l'éther, et on agite la solution étherée avec un peu d'eau distillée pour éviter tout entraînement d'acide minéral. On dessèche la solution étherée, et on laisse évaporer. On obtient ainsi un acide pinonique ayant

$[\alpha]_D = -6^{\circ}80$ et fondant à 104° . Ces chiffres prouvent bien que la fraction étudiée contient du pinène.

Essence de Serpolet

173 grammes d'essence de *Thymus Serpyllum* (Labiées), mis en œuvre, ont fourni après enlèvement des phénols et entraînement par la vapeur d'eau, 132 grammes d'essence incolore. Il est resté dans le ballon où l'entraînement a été fait, 26 grammes d'un composé non entraînable par la vapeur d'eau, sans doute constitué par des sesquiterpènes, dont on a déjà signalé la présence dans cette essence.

Après quatre tours de fractionnement, j'ai obtenu avec les 132 grammes de produit non phénolique, les portions suivantes :

33 gr.	distillant de	155 à 160° p	sous 1 dm	= - 6°10'
45 gr.	»	160 à 165°		— 5°
20 gr.	»	165 à 170°		— 2°30'
11 gr.	»	170 à 175°		+ 1°10'
5 gr.	»	175 à 185°		+ 4°
5 gr.	»	185 à 200°		+ 3°10'
5 gr.	»	200 à 250°		+ 0°20'
3 gr.	de queues.			

La fraction 155-160°, oxydée comme précédemment, a fourni un acide de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -13^{\circ},27$, et fondant à 101° . La semicarbazone formée à partir de cet acide pinonique avait $[\alpha]_D = -5^{\circ},53$ et fondait à 203° après cristallisation dans l'alcool absolu.

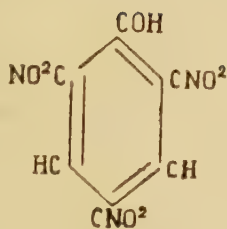
L'essence du serpolet contient donc du pimène peu actif, lévogyre.

En considérant ces expériences, on peut conclure, que les essences de thym rouge d'Espagne, de thym de France et de

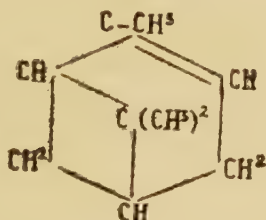
serpolet renferment respectivement environ 3.2, 7.5, et 18 % de pinène. Il n'est donc plus étonnant, que L'extrait ait obtenu à partir du thymène, un picrate identique à celui préparé avec l'essence de térébenthine. L'échantillon du thymène qu'il a utilisé, était vraisemblablement riche en pinène. Je n'ai pas cru devoir reproduire son expérience, qui n'offre maintenant aucun intérêt, attendu que le pinène est un des constituants de l'essence de thym.

CHAPITRE III

Action de l'acide picrique



sur le d-pinène α



Au début de mes expériences, j'ai utilisé le procédé indiqué par Tilden et Forster, Mais, j'ai dû y renoncer, parce que, lorsqu'on porte le mélange d'acide picrique et d'essence de térébenthine à l'ébullition comme les auteurs l'indiquent, la réaction devient violente, et les composés qui prennent naissance sont moins actifs. J'ai fait de nombreux essais pour obvier à ces inconvénients. Finalement, j'ai pensé que l'addition de benzine cristallisable pure, limiterait l'élévation de température à la température du mélange, au-dessous du degré où les produits se résinifient ; de plus, étant un bon

solvant de l'acide picrique, et étant miscible au pinène, la benzine devait faciliter la réaction.

Expérience

J'ai fait réagir l'acide picrique $C^6H^2(NO^3)_3OH$ sur le d-pinène et $\alpha C^{10}H^{16}$ de la façon suivante : dans un ballon à fond rond surmonté d'un réfrigérant à reflux, on met 60 grammes d'acide picrique, 90 grammes de benzine cristallisable pure, et 300 grammes de d-pinène α , $\rho = + 41^\circ$. On chauffe le tout pendant une demi-heure dans un bain de glycérine à 120° , en ayant soin d'agiter assez vivement le contenu du ballon durant toute la durée de la manipulation. L'acide picrique se dissout d'abord lentement. Au bout d'un quart d'heure de chauffage environ, il se forme au fond du ballon une masse huileuse. A ce moment particulier, il faut bien agiter, sans quoi cette masse adhère au fond du ballon, et se résinifie. Au bout d'une demi-heure, tout l'acide picrique est dissout, et il n'y a aucun intérêt à prolonger la réaction. Le liquide, à peine teinté en jaune au début de l'expérience, possède à la fin une coloration rouge brun. Je n'ai pas remarqué la formation d'eau dans la réaction, comme l'ont mentionné MM. William A. Tilden et Martin O. Forster. La réaction terminée, on transvase le liquide *encore* chaud dans un grand cristalliseur. Par refroidissement, il se forme des *touffes* d'aiguilles jaune brun se prenant en masses mamelonnées. On laisse la cristallisation se poursuivre pendant quatre heures, après quoi on essore. On récolte ainsi en moyenne 44 grammes (chiffres extrêmes 41 et 45 grammes) d'un premier picrate. Il reste 385 grammes d'un liquide coloré, contenant avec la benzine, les carbures n'ayant pas réagi ou modifiés, et tenant

en dissolution une certaine quantité de ce même picrate, ou d'isomères possibles.

On enlève la benzine par distillation dans le vide, en utilisant une petite colonne Vigreux de 20 centimètres de hauteur, afin de réduire au minimum l'entraînement des carbures terpéniques. La benzine ainsi distillée, n'a que quelques degrés de pouvoir rotatoire.

Par refroidissement des carbures sensiblement privés de benzine, il se dépose de petits cristaux jaune pâle, se prenant également en masses mamelonnées. La cristallisation est lente; après quinze heures, on sépare 43 grammes d'un autre picrate. Il reste 245 grammes d'un liquide coloré, que l'on distille jusqu'aux $\frac{2}{3}$ dans le vide. On obtient en moyenne de 164 grammes de carbures incolores ayant une rotation de $+45^{\circ}50$, sous un décimètre, donc plus élevée que celle du carbure initial, comme l'indique Lextreit.

Le $1/3$ restant des carbures, laisse encore déposer des cristaux semblables aux seconds, mais en petite quantité; j'en ai obtenu 5 grammes. Il est prudent de ne pas distiller à fond les carbures, car le picrate encore dissous se détruit parfois avec déflagration.

En définitive, on obtient successivement 44 grammes d'un premier picrate brut, 43 grammes d'un second, et 5 grammes d'un troisième.

100 grammes d'acide picrique mis en œuvre donnent donc : 73 grammes du 1^{er} picrate, 72 grammes de 2^e picrate, et 8 grammes du 3^e, au total, 153 grammes. La théorie indique 160 grammes.

Mais, par rapport au d-pinène α , on trouve que 100 gr. de pinène donnent respectivement environ 16,14 et 1.76 gr.

des trois picrates; au total 31 gr., 76, dans lesquels il n'y a d'engagé que 11 grammes de terpène. Les 89 autres grammes, devraient se trouver dans les carbures récupérés. On a vu qu'après enlèvement de la benzine qui en entraîne un peu, il en restait environ 80 grammes, (245-5 pour 300 gr).

Naturellement, j'ai supposé que chacune des récoltes obtenues ne pouvait constituer que des mélanges. Si les résultats de M. Délépine constatés avec d'autres acides sont généralisables, il faut s'attendre à la présence d'éthers bornyliques, isobornyliques, et fenchyliques. Je me suis donc efforcé d'atteindre des espèces aussi pures que possible.

a) **Etude des picrates.** — 1° *Purification.* J'ai soumis les picrates à plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95° bouillant, afin de les débarrasser de l'excès d'acide picrique, et des carbures que le simple essorage utilisé pour leur séparation n'avait pas certainement enlevés en totalité.

1^{er} *picrate.* — Avant toute purification, ce picrate avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 48^{\circ},35$ en solution chloroformique (0 gr., 20 dans 10 cc.), résultat qui différencie dès maintenant la méthode de préparation ci-dessus, de celle des auteurs anglais. Il fondait à 114°.

1^{re} *cristallisation.* — 20 grammes de picrate $[\alpha]_D = + 48^{\circ},35$, P. F = 114° ont été dissous dans 200 cc. d'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, j'ai obtenu 11 gr de picrate fusible à 134° et ayant $[\alpha]_D = + 74^{\circ},95$.

	$\frac{p}{-}$	$\frac{v}{-}$	$\frac{\rho}{-}$	$\frac{l}{-}$	$\frac{[\alpha]_D}{-}$
dans CHCl ³	0,2346	10 cc	+ 3°40'	2 dm	+ 74°,95

On est donc bien loin d'un corps inactif.

2° *cristallisation*. — 10 grammes de picrate $[\alpha]_D = + 74^{\circ},95$, P. F = 134° , ont été dissous dans 250 cc. d'alcool à 95° bouillant.

Rendement : 8 gr. $[\alpha]_D = + 76^{\circ}31$, P. F = 134°

3° *cristallisation*. — 7 gr. 80 de picrate $[\alpha]_D = + 76^{\circ},31$ P. F = 134° , ont été dissous dans 195 cc. d'alcool à 95° bouillant.

Rendement : 5 gr. 50, $[\alpha]_D = + 78^{\circ}87$, P. F = 134° .

4° *cristallisation*. — Après une troisième cristallisation, le picrate avait un pouvoir rotatoire et un point de fusion constants c'est-à-dire $[\alpha]_D = + 78^{\circ}, 87$ et P. F = 134° . La troisième cristallisation avait donc suffi à le purifier, et l'on voit même que dès la première, le point de fusion ne change plus, et que le corps a presque atteint son plus haut pouvoir rotatoire.

Le premier picrate purifié, se présente sous forme de petites plaques brillantes jaune pâle, minces, très friables et transparentes. Exposé à la lumière solaire, il se colore en rouge foncé. Il fond à 134° , et a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 78^{\circ}, 87$. Il est insoluble dans l'eau, facilement soluble à chaud dans l'éther de pétrole léger, l'acide acétique cristallisable, le sulfure de carbone, l'acétone, soluble dans 30 parties d'alcool à 95° bouillant. Il est très soluble à froid dans l'éther, et le chloroforme.

Ce picrate a été soumis à l'analyse.

Combustion. — Substance; 0 gr., 2366, CO^2 : 0,4617.

H^2O : 0.1124

soit en centièmes :

trouvé $\frac{0}{100}$: $C = 53,60$
 $H = 5,27$

calculé pour la formule $C^{10}H^{16}$, $C^6H^2(NO^2)^3OH$:

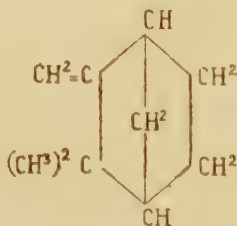
$C = 52,60$
 $H = 5,20$

DISPERSION ROTATOIRE DU PICRATE $[\alpha]_D = +78^{\circ}8$,
 $P.F = 134^{\circ}$

$\lambda = 589$	579	546	492	436
1	1,10	1,28	1,80	3,5

$p = 0 \text{ gr. } 2416$ $v = 10 \text{ cc de CHCL}^3$ $l = 1 \text{ dm}$

2° ACTION DE LA CHALEUR. — Chauffé seul, ce picrate fond, et se décompose en donnant du camphène comme l'ont mentionné les auteurs anglais. J'ai fait l'expérience suivante : dans un ballon à fond rond, surmonté d'un réfrigérant ascendant, j'ai mis 3 grammes de picrate $[\alpha]_D = +78^{\circ}8$, $P.F = 134^{\circ}$, que j'ai chauffés au bain d'huile à 175° pendant dix minutes. Il a distillé un liquide incolore, se solidifiant par refroidissement. Je l'ai entraîné par la vapeur d'eau, et ai obtenu 0 gr., 75 d'un corps ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +24^{\circ}80$, et fondant à 51° en tube scellé. Ce n'était autre que du camphène



Dans le ballon où l'entraînement a été fait, il est resté de l'acide picrique.

3° ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE. — J'ai reproduit le sel de potassium signalé par Lextreit. 4 grammes de picrate $[\alpha]_D = +78^\circ$, 8, P. F = 134° ont été dissous dans 120 cc. d'alcool à 95° bouillant. On a fait d'autre part, une solution de 0 gr., 60 de potasse caustique dans 15 cc. d'alcool à 95° . La solution alcoolique de potasse a été versée dans celle de picrate. Le mélange a pris une couleur rouge cerise, et par refroidissement, a laissé déposer 2 gr. 50 de belles aiguilles rouges, constituant bien ce sel. J'ai essayé de fixer dans la formule de ce sel, $C^{10}H^{16}$, $C^6H^2(NO_2)^3OK$, un groupement CH^3 à la place du K. Pour cela, j'ai chauffé à reflux au bain marie bouillant pendant six heures, 1 gr. 50 de ce sel de potassium avec 10 cc. d'alcool à 95° , et 2 grammes d'iodure de méthyle. Il s'est formé par refroidissement, un mélange de cristaux ; essorés, puis lavés avec un peu d'alcool, ils ont cédé au solvant des lamelles brillantes de picrate de bornyle, fusibles à 134° ; l'insoluble était constitué par des aiguilles rouges du sel de potassium non décomposé. Il ne s'est donc pas formé de dérivé méthylé. Il y a eu simplement régénération du 1^{er} picrate, et vraisemblablement formation de camphène.

2° picrate. — Brut, il avait un pouvoir rotatoire de $+55^\circ, 50$, et fondait à 126° .

Je l'ai soumis également à des cristallisations dans l'alcool à 95° bouillant, mais ayant constaté au préalable que le produit contenait un picrate passablement plus soluble, je l'ai traité en général par une quantité d'alcool bouillant insuffisante pour tout dissoudre.

1^{re} cristallisation. — 60 gr. du picrate ont été délayés dans 400 cc. d'alcool à 95° , que l'on a portés à l'ébullition ; le li-

quide clair, décanté, a laissé déposer 38 grammes de cristaux ayant $[\alpha]_D = + 31^\circ$, P. F = 106° .

Le résidu non dissous, traité par 200 cc. d'alcool bouillant, a fourni 11 gr. de cristaux ayant $[\alpha]_D = + 73^\circ,64$, P. F = 133° ; ce dernier n'était autre que du 1^{er} picrate pas tout à fait pur, qui pouvait être traité avec le précédent.

2^e cristallisation. — 36 grammes du 2^e picrate $[\alpha]_D = + 31^\circ$, P. F = 106° , ont été délayés dans 200 cc. d'alcool à 95° bouillant. Avec ces proportions, il y eut une portion non dissoute, qui, reprise par une quantité suffisante d'alcool bouillant, laissa cristalliser 6 grammes de picrate ayant $[\alpha]_D = + 74^\circ,8$, P. F = 133° , tandis que le premier alcool séparé, abandonna 24 grammes de picrate $[\alpha]_D = + 24^\circ$, P. F = 104° .

3^e cristallisation. — 23 grammes de picrate $[\alpha]_D = + 24^\circ$, traités comme précédemment par 110 cc. d'alcool à 95° bouillant, donnèrent finalement 19 grammes de picrate $[\alpha]_D = + 22^\circ,12$, P. F = 103° , et 1 gr. 50 de picrate $[\alpha]_D = + 75^\circ$, P. F = 133° .

On remarque d'après ces expériences, que le second picrate brut est très fortement souillé de picrate fusible à 134° .

Purifié, le 2^e picrate est formé de très petits cristaux brillants, à peine colorés en jaune. Sous l'influence de la lumière solaire, il se colore en rouge foncé. Il fond à 103° ⁽¹⁾, et a un pouvoir

(1) Ce n'est autre, à mon avis, qu'un mélange de 1^{er} et de 3^e picrate. J'ai mêlé intimement des quantités différentes de 1^{er} et de 3^e picrate, et j'ai pris le point de fusion des mélanges.

Les mélanges

0,05 du 1 ^{er}	pour 0,05 du 3 ^e	fondent à 97°
0,07 du 1 ^{er}	» 0,03 du 3 ^e	» à 110°
0,03 du 1 ^{er}	» 0,07 du 3 ^e	» à 103°

Le dernier mélange fond donc à la même température que le 2^e picrate.

rotatoire de $+22^{\circ}, 12'$. Il est insoluble dans l'eau. Très soluble à froid dans l'éther et le chloroforme. Il est plus soluble que le 1^{er} picrate, dans l'alcool à 95° bouillant. Il se dissout en effet dans la proportion de 1 gramme dans 5 cc. d'alcool. Il est facilement soluble à chaud dans l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, l'acétone.

Soumis à l'analyse ce picrate a donné :

Combustion. — Substance : 0,1402, CO^2 : 0,2693.

H^2O : 0,0652

soit en centièmes :

trouvé % :	C = 52,38
	H = 5,16

calculé pour la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}, \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{OH}$:

C = 52,60
H = 5,20

3^e picrate. — Avant toute purification, le produit était inactif sur la lumière polarisée, et fondait à 104° . C'était un mélange fortuitemment inactif ou très peu actif.

1^{re} cristallisation. — 8 gr. 50 de 3^e picrate, ont été dissous dans 50 cc. d'alcool à 95° bouillant. On a récolté 7 grammes de cristaux, ayant $[\alpha]_D = -11^{\circ}, 1$, fusibles à $111-112^{\circ}$.

2^e cristallisation. — 6 gr. 50 des cristaux précédents, dissous dans 40 cc. d'alcool à 95° bouillant, ont fourni 6 grammes d'un produit sensiblement identique $[\alpha]_D = -11^{\circ}, 9$, P. F = 110° (1).

(1) Les trois picrates que je viens de décrire se décomposent avant de fondre. Aussi, pour déterminer leur point de fusion d'une façon précise, j'ai utilisé le bloc de Maquenne.

Le 3^e picrate purifié, ressemble beaucoup au second. Il se présente également sous forme de très petits cristaux jaune pâle. Il est lévogyre $[\alpha]_D = -11^{\circ},9$, et fond à 110° . Il présente les mêmes caractères de solubilité que le 2^e picrate. Comme lui aussi, il se colore en rouge lorsqu'on l'expose à la lumière solaire.

Analysé, ce picrate a fourni les chiffres suivants :

Combustion. — Substance : 0,1643, CO^2 : 0,3235.

H^2O : 0,0837.

soit en centièmes :

trouvé % : C = 53,69

H = 5,20

calculé pour la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{OH}$:

C = 52,60

H = 5,20

SAPONIFICATION DES PICRATES OBTENUS A PARTIR DU d-PINÈNE α

SAPONIFICATION DU 1^{er} PICRATE. — Dans un ballon à fond rond, surmonté d'un réfrigérant ascendant, on met 20 grammes du 1^{er} picrate $[\alpha]_D = +75^{\circ}$, P. F = 134° , 30 cc. de lessive de soude pure, et 50 cc. d'eau distillée. On chauffe ce mélange pendant quatre heures sur un bain-marie bouillant. Ce temps est suffisant, pour que la saponification du picrate soit complète. Le bornéol formé se volatilise, et vient cristalliser dans les parties froides. On l'entraîne par la vapeur d'eau, et on

obtient 8 gr. 20 de bornéol $C^{10}H^{18}O$ ⁽¹⁾, au lieu de 8 gr. 40 indiqués par la théorie. Il fond à 204°. On a pris les pouvoirs rotatoires dans l'alcool absolu, et dans le toluène vers 20°, sous 2 dm.

	ρ	v	ρ	$[\alpha]_D$
Dans l'alcool	0,8175	10 cc	+ 5°60	+ 34°,25
le toluène	0,8038	10 cc	+ 5°60	+ 34°,83

Les pouvoirs rotatoires pris dans l'alcool et le toluène sont donc différents. Ceci indique que le bornéol est souillé d'un peu d'isobornéol.

D'après M. Haller ⁽²⁾, le bornéol et l'isobornéol ont respectivement :

$$[\alpha]_D = + 37°,33 \text{ et } - 32°,90 \text{ dans l'alcool,}$$

$$[\alpha]_D = + 37°,87 \text{ et } - 18°,93 \text{ dans le toluène.}$$

Si dans un gramme de mélange, on appelle x l'isobornéol, on aura pour un certain $[\alpha]_D$ mesuré :

$$x = \frac{37,33 - [\alpha]_D}{70,23} \text{ d'après la solution alcoolique.}$$

$$x' = \frac{37,87 - [\alpha]_D}{56,80} \text{ d'après la solution toluénique.}$$

S'il n'y avait que des corps purs, x et x' seraient identiques.

D'après ces équations, pour mes expériences j'ai :

$$x = \frac{37,33 - 34,25}{70,23} = \frac{3,08}{70,23} = 0,0438$$

$$x' = \frac{37,87 - 34,83}{56,80} = \frac{3,04}{56,80} = 0,0535$$

⁽¹⁾ Le picrate dissous dans l'alcool à 95°, saponifié par la lessive de soude, donne un rendement moindre en bornéol, soit par formation de camphène, soit par perte de bornéol entraîné par l'alcool.

⁽²⁾ A. HALLER. — *Ann. Chim. Phys.*, [6], 1892, t. 27, p. 392.

Ces chiffres indiquent que par saponification du 1^{er} picrate, il se forme du bornéol, et une petite quantité d'isobornéol. C'est donc, que le premier picrate est un mélange d'éthers picriques de bornyle, et d'isobornyle.

Transformation du bornéol $C^{10}H^{18}O$ en camphre $C^{10}H^{16}O$. —

Le bornéol précédent a été oxydé en camphre, en suivant les prescriptions de de Montgolfier (1). Dans un ballon à long col, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on a mis 4 grammes de bornéol ; par le haut du réfrigérant, et par petites portions, on a versé en l'espace d'une demi-heure, un mélange composé de 6 grammes d'acide azotique ordinaire, et de 6 grammes d'acide azotique fumant. La réaction a été presque instantanée à froid ; il s'est fait un fort dégagement de vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote. On a chauffé cependant le ballon pendant dix minutes sur un bain-marie bouillant, pour que la réaction soit complète. Après refroidissement du contenu du ballon, on a ajouté 60 cc. d'eau distillée pour précipiter le camphre formé. Il a été essoré, lavé plusieurs fois à l'eau, et séché dans un dessiccateur à acide sulfurique.

J'en ai obtenu 4 grammes, qui ont été purifiés par sublimation au bain de sable, en présence d'un cinquième de chaux vive.

Le camphre ainsi obtenu, en beaux cristaux, a été soumis à l'examen polarimétrique.

	$\frac{p}{\text{—}}$	$\frac{v}{\text{—}}$	$\frac{l}{\text{—}}$	$\frac{\rho}{\text{—}}$	$\frac{[\alpha]_D}{\text{—}}$
Alcool absolu	1,0264	10 cc	2 dm	+ 8°16	+ 39°,78

Il avait un pouvoir rotatoire de + 39°,78, et fondait à 174° ; il se rapproche donc beaucoup de celui des laurinéés.

(1) J. DE MONTGOLFIER. — *Ann. Chim. Phys.*, [5], 1878, t. 14, p. 29.

SAPONIFICATION DU 2^e PICRATE. — On a placé dans un ballon à fond rond, 15 grammes du 2^e picrate $[\alpha]_D = + 22^\circ, 12$, P. F = 103° , 22 cc. 50 de lessive de soude pure, et 37 cc., 50 d'eau distillée. On a chauffé le tout à reflux, au bain-marie bouillant, pendant quatre heures. Il s'est formé par saponification du picrate, un mélange d'alcools pâteux, et d'alcools liquides qu'on a entraînés par la vapeur d'eau. J'ai obtenu 3 gr, 50 d'alcools pâteux, et 2 grammes d'alcools liquides. Je les ai oxydés par la procédé de de Montgolfier, indiqué précédemment. L'oxydation terminée, les cétones formées ont été entraînées par la vapeur d'eau. J'en ai obtenu 1 gr. 80 ayant $[\alpha]_D = + 51^\circ, 5$. Comme le camphre des laurinéés ne dévie que de 43° environ dans ces conditions, et la fenchone de $69^\circ, 5$, le pouvoir rotatoire élevé du dérivé oxydé des alcools liquides se concilie parfaitement avec la présence de fenchol $C^{10}H^{18}O$.

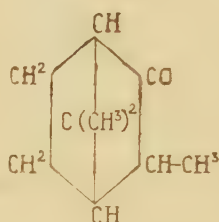
SAPONIFICATION DU 3^e PICRATE. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, j'ai mis 10 grammes de 3^e picrate $[\alpha]_D = - 11^\circ, 9$ P. F = 110° , 15 cc. de lessive de soude, et de 25 cc. d'eau distillée. On a chauffé ce mélange pendant quatre heures, sur un bain-marie bouillant. Il s'est formé des alcools liquides, qui ont été entraînés par la vapeur d'eau. J'en ai obtenu 4 gr. 20, ayant obtenu un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 1^\circ, 14$.

$\frac{p}{-}$	$\frac{v}{-}$	$\frac{l}{-}$	$\frac{\rho}{-}$	$\frac{[\alpha]_D}{-}$
0,7247	10 cc	2 dm	+ $0^\circ 16$	+ $1^\circ, 14$

J'ai oxydé ces alcools comme précédemment. La cétone formée, a été entraînée par la vapeur d'eau, en présence de lessive de soude, pour la débarrasser des composés nitrés. J'ai recueilli une huile incolore $[\alpha]_D = + 49^\circ, 57$.

$\frac{p}{-}$	$\frac{v}{-}$	$\frac{l}{-}$	$\frac{\rho}{-}$	$\frac{[\alpha]_D}{-}$
0,7666	10 cc	2 dm	+ $7^\circ 60$	+ $49^\circ, 57$

Le pouvoir rotatoire de cette cétone indique encore que c'est une fenchone ⁽¹⁾



Le picrate initial était donc vraisemblablement un éther picrique fenchylique.

b) Etudes des carbures récupérés

Dans mes expériences, les carbures récupérés étaient plus actifs que le carbure initial, soit $\rho = + 45^{\circ}50'$ sous 1 dm ; ce chiffre n'est qu'une moyenne. Si on a la patience de fractionner ces carbures dans le vide, et, par là, j'entends une dizaine de distillations successives avec six portions en moyenne, que l'on surveille par des déterminations polarimétriques ; on étale ces carbures sur une échelle de température allant de 153° à 180° , avec des rotations de $+ 40^{\circ}$ pour les premières à $+ 71^{\circ}$ pour les dernières. Celles-ci ont nettement une odeur citronnée, tandis que celles-là, ont une odeur presque franche d'essence térébenthine.

Les portions de tête contiennent du d-pinène α qui n'a pas réagi, et du d-camphène. Quant aux fractions de queue, elles sont constituées de d-limonène.

Voici quelques-unes des distillations fractionnées en question :

⁽¹⁾ La transformation de la fenchone en fenchonoxyne a été indiquée plus loin, page 56.

Au premier tour, on a eu :

340 cc	ρ sous 1 dm + 42°24'
940 cc	+ 43°50'
140 cc	+ 50°50'
110 cc	+ 60°
160 cc	+ 64°14'
130 cc résidu.	

Un deuxième tour sur les premières fractions, a fourni du carbure ayant $\rho = + 41^{\circ}50'$; 382 grammes de celui-ci par exemple, refractionnés, ont fourni :

155 cc	ρ sous 1 dm + 40°30'
131 cc	+ 40°18'
35 cc	+ 42°
33 cc	+ 45°10'
17 cc	+ 59°24'
9 cc résidu.	

Un carbure ayant 60° environ provenant de tours antérieurs a donné :

5 cc	ρ sous 1 dm + 49°
19 cc	+ 54°
14 cc	+ 62°36'
9 cc	+ 67°20'
9 cc	+ 71°
4 cc résidu.	

Bref, on peut augmenter pour ainsi dire indéfiniment les premières et les dernières portions au détriment des fractions intermédiaires.

En définitive, avec un lot déterminé, j'ai obtenu les 16 fractions suivantes :

1)	240 cc.....	ρ sous 1 dm + 40°20'
2)	147 cc.....	+ 40°30'
3)	95 cc.....	+ 40°40'
4)	80 cc.....	+ 41°
5)	25 cc.....	+ 42°

6)	67 cc.....	+ 42°12'
7)	45 cc.....	+ 42°20,
8)	16 cc.....	+ 43°
9)	43 cc.....	+ 44°10'
10)	22 cc.....	+ 45°20'
11)	24 cc.....	+ 46°10'
12)	20 cc.....	+ 47°10'
13)	25 cc.....	+ 48°40'
14)	28 cc.....	+ 52°
15)	25 cc.....	+ 70°
16)	27 cc.....	+ 71°

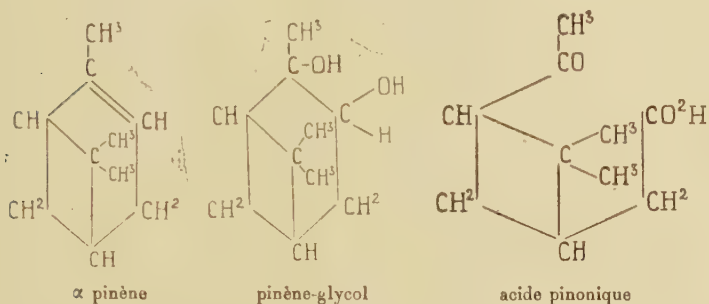
CARACTÉRISATION DU PINÈNE DANS LES FRACTIONS DE TÊTE DES CARBURES RÉCUPÉRÉS. — Les fractions de tête des carbures récupérés sont constituées essentiellement de *d* pinène α que j'ai caractérisé en déterminant sa dispersion rotatoire, et en les transformant en acide pinonique.

Les fractions (1), (4), (5), (8) examinées au point de vue de leur dispersion rotatoire, ont fourni les chiffres suivants :

	longueurs d'ondes λ	589	579	546	492	436	404
(1)	$\rho = + 40^{\circ}20'$	1	1,05	1,19	1,47	2,002	2,36
(4)	$\rho = + 41^{\circ}$	1	1,05	1,20	1,50	2,05	2,45
(5)	$\rho = + 42^{\circ}$	1	1,07	1,18	1,44	2	2,40
(8)	$\rho = + 43^{\circ}$	1	1,05	1,19	1,45	2	2,38

J'ai soumis 27 grammes de carbures $\rho = + 40^{\circ}30'$ à l'oxydation permanganique, pour les transformer en acide pinonique suivant une technique que M. Délépine n'a pas encore publiée et qui a conservé l'acide pinonique un pouvoir rotatoire en rapport direct avec l'activité optique du pinène, alors que les méthodes utilisées jusqu'ici racémisent cet acide. Voici comment se fait la transformation du pinène en acide pinonique: 2OH se fixent sur 2 C [doublement liés, et on a le pinène glycol $C^{10}H^{18}(OH)^2$ qui s'oxyde immédiatement en pré-

sence de MnO^4K , et conduit par ouverture de la chaîne à un acide cétonique, l'acide pinonique $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^3$.



On met en réaction :

Carbures.....	27 gr.
MnO^4K	63 gr.
Eau distillée.....	1000 gr.
$\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$	13 gr.

On dissout à chaud le permanganate de potassium dans les 1.000 grammes d'eau. Quand la solution permanganique est presque froide, on ajoute le sulfate d'ammoniaque, et les carbures. On agite le mélange, mis dans un grand flacon, à l'aide d'un agitateur électrique. Lorsque le permanganate est consommé, l'opération est terminée (suivant la nature des carbures, il faut d'une à six heures). On essore le précipité de bioxyde de manganèse formé, le lave plusieurs fois à l'eau distillée. Puis, on ajoute de l'ammoniaque dans la solution, jusqu'à réaction nettement alcaline au tournesol.

La solution est épuisée à l'aide de chloroforme (avec le 1/5 en tout du volume), pour enlever les corps neutres ; on précipite ensuite l'acide pinonique, par 12 cc. d'acide sulfurique concentré (il faut 60 cc. d' H^2SO^4 , pour une molécule de pinène). Trois nouveaux épuisements au chloroforme ont été faits ; la

liqueur chloroformique contenant en dissolution l'acide pinonique, a été lavée à l'eau distillée, pour enlever toute trace d'acide sulfurique. Après deux ou trois lavages à l'eau, j'ai décanté la solution chloroformique, je l'ai desséchée en l'agitant avec du sulfate de sodium anhydre et sec, et filtrée. J'ai distillé le chloroforme en excès, et évaporé le reste au bain marie, jusqu'à disparition complète de son odeur. L'acide pinonique a cristallisé ; il s'en est formé 9 gr. 25.

Formation de la semi-carbazone. — J'ai fait la semi-carbazone de cet acide pinonique. Pour cela, j'ai préparé au préalable la solution suivante :

Chlorhydrate de semicarbazide.....	20 gr.
Acétate de potassium.....	20 gr.
Eau distillée q. s. p.....	100 cc.

J'ai dissous les 9 gr. 25 d'acide pinonique précédents dans 15 cc. d'alcool à 95°, et ajouté dans cette solution par petites portions, 35 cc. de la solution de semi-carbazide (on doit ajouter les 7/10 en poids de semi-carbazide) La semi-carbazone s'est formée, je l'ai essorée, lavée à l'eau distillée, puis à l'alcool et à l'éther. J'en ai obtenu 10 grammes, et j'ai déterminé le pouvoir rotatoire : dans un petit flacon jaugé de 20 cc., j'ai mis 1 gr. 0595 de semi-carbazone, 1 cc. de lessive de soude pure, et de l'eau en quantité suffisante pour 20 cc. J'ai filtré cette solution légèrement louche, et l'ai examinée au polarimètre.

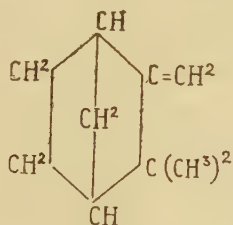
$\frac{p}{\text{—}}$	$\frac{v}{\text{—}}$	$\frac{l}{\text{—}}$	$\frac{\rho}{\text{—}}$	$\frac{[\alpha]_D}{\text{—}}$
1,0595	20 cc	2 dm	8°40'	81°,8

La semi-carbazone précédente a donc un pouvoir rotatoire de + 81°,8. Lorsqu'on fait cette oxydation, en partant de

pinène initial n'ayant pas encore réagi avec l'acide picrique, on obtient une semi-carbazone ayant $[\alpha]_D = + 84^\circ$. Le pinène initial se retrouve donc, à fort peu de chose près, après réaction avec l'acide picrique et les interminables fractionnements qui ont suivi. Il devient évident que l'assertion de Lextreit : « qu'on ne peut pas obtenir à nouveau du picrate, lorsqu'on fait réagir l'acide picrique sur les carbures récupérés », n'est pas soutenable. Néanmoins, j'ai tenu à refaire cette expérience, en utilisant les fractions de tête de ces carbures. J'ai mis en œuvre, 100 grammes de carbures $\rho = + 40^\circ 20'$, 20 grammes d'acide picrique, et 30 cc. de benzine cristallisable. J'ai opéré de la même façon qu'avec le pinène neuf, et j'ai obtenu 13 grammes de 1^{er} picrate brut, ayant $[\alpha]_D = + 33^\circ$. Ce picrate après purification, par une cristallitation dans l'alcool à 95° bouillant, avait $[\alpha]_D = + 74^\circ, 12$ et fondait à 134° .

Donc, en faisant réagir à nouveau l'acide picrique sur la pinène récupéré, on obtient des picrates identiques à ceux qui se forment lorsqu'on utilise du pinène neuf. Ceci est très intéressant au point de vue des rendements, car, de ce fait, ils se trouvent augmentés dans de bonnes proportions.

CARACTÉRISATION DU CAMPHÈNE DANS LES FRACTIONS DE TÊTES DES CARBURES RÉCUPÉRÉS



J'ai soumis 100 grammes de carbures récupérés, ayant une rotation de $+ 40^\circ 20'$ sous 1 dm. à l'action du gaz chlorhydrique,

desséché par barbotage dans deux laveurs à acide sulfurique concentré. Le gaz a été préparé par le procédé indiqué par MM. Dupont et Freundler ⁽¹⁾. J'ai fait passer lentement l'acide chlorhydrique gazeux, pendant cinq heures, sur les 100 grammes de carbures, et ai obtenu poids égaux de chlorhydrates solides, et chlorhydrate liquide. Le mélange solide avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 28^{\circ},44$.

$$\begin{array}{ccccccccc} \frac{p}{\text{dans l'alcool absolu}} & \frac{v}{0,9954} & \frac{v}{20 \text{ cc}} & \frac{l}{2 \text{ dm}} & \frac{\rho}{2^{\circ}50'} & \frac{[\alpha]_D}{+ 28^{\circ},44} \end{array}$$

Ce faible pouvoir rotatoire, à partir d'un carbure relativement actif, semble bien indiquer la présence du camphène dans le mélange, car on sait que le chlorhydrate de camphène a un pouvoir rotatoire de sens contraire à celui du camphène dont il est issu, et la présence de ce dernier se traduirait par un affaiblissement du pouvoir rotatoire du chlorhydrate solide. Cependant, pour mieux le caractériser, j'ai employé une méthode indiquée par Bouchardat ⁽²⁾, basée sur ce fait, que l'acétate de potassium décompose le chlorhydrate d'isobornyle en camphène et chlorure alcalin, et n'attaque pas le chlorhydrate de bornyle.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, j'ai placé 10 grammes de chlorhydrates solides précédents (mélange de chlorures du bornyle et d'isobornyle), 5 grammes d'acétate de potassium, et 40 cc d'alcool à 95°. J'ai chauffé ce mélange à

⁽¹⁾ J. DUPONT et P. FREUNDLER. — *Manuel opératoire de chimie organique*, 1898, p. 244.

Dans un ballon de 3 litres on mélange avec les précautions d'usage : H₂O 200 gr., et H₂SO₄ ordinaire 900 gr., et on refroidit le mélange sous un robinet. Quand il est refroidi, on introduit d'un seul coup : sel marin ordinaire 500 grammes.

⁽²⁾ BOUCHARDAT. — *Bull. Soc. Chim.*, [3], 1894, t. 11, p. 147.

feu nu pendant un quart d'heure. Après refroidissement, j'ai distillé 20 cc d'alcool, et ai constaté qu'il était actif sur la lumière polarisée $\rho = + 1^{\circ}40'$.

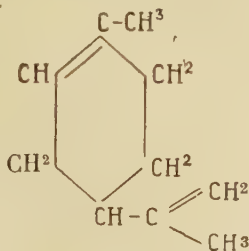
C'est donc qu'il contenait en solution du camphène. Dans le reste du contenu du ballon, 40 cc d'eau distillée ont été ajoutés pour précipiter tout le chlorure de bornyle. Après l'avoir essoré, j'en ai recueilli 9 gr., ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 31^{\circ},98$.

Donc, un carbure ayant une rotation de $+ 40^{\circ},20'$ a fourni un chlorhydrate solide n'ayant que $[\alpha]_D = + 28^{\circ},44$; ce chlorhydrate, traité par l'acétate de potassium en solution alcoolique, a d'ailleurs passé à $[\alpha]_D = + 31^{\circ},98$, parce que le chlorhydrate de camphène présent a été décomposé.

Le chlore mis en liberté sous forme de chlorure de potassium, s'est dissous dans l'eau. Je l'ai dosé, et ai constaté qu'il y en avait 0 gr. 1846. Cette quantité de chlore correspond à 0 gr. 89 de chlorure d'isobornyle.

D'après ces résultats, on peut donc constater que sur 10 gr. de chlorhydrates solides, il y avait 9 gr. de chlorure de bornyle, et 0 gr. 89 de chlorure d'isobornyle.

CARACTÉRISATION DU LIMONÈNE DANS LES FRACTIONS DE QUEUE DES CARBURES RÉCUPÉRÉS



Les fractions de queue des carbures récupérés, distillant

à 178° , et ayant une rotation de -71° ont été soumises à la bromuration suivant la technique de Wallach : dans un flacon à large ouverture, on a mis :

Carbures, 1 vol	10 cc
Ether anhydre, 4 vol.....	40 cc
Alcool absolu, 4 vol.....	40 cc.

Le tout a été placé pendant deux heures, dans un mélange de glace et de sel, vers -15° .

On a ajouté par petites portions, 7 cc (0 v. 7) de brome pur, et desséché. Le limonène $C^{10}H^{16}$, par l'action du brome, a été transformé en tétrabromure de limonène $C^{10}H^{12}Br^4$.

La réaction terminée, on a transvasé le contenu du flacon dans un grand récipient large et plat, afin de laisser évaporer l'alcool et l'éther. Le tétrabromure de limonène formé, a été recristallisé dans l'alcool absolu : j'en ai obtenu 3 gr. 80, ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +51^{\circ},95$.

	$\frac{p}{\text{—}}$	$\frac{v}{\text{—}}$	$\frac{l}{\text{—}}$	$\frac{\rho}{\text{—}}$	$\frac{[\alpha]_D}{\text{—}}$
dans le $CHCl^3$	1,0588.	20 cc	2 dm.	$5^{\circ}30'$	$=51^{\circ},95$

Ce tétrabromure fondait à 102° ; le tétrabromure de *d*-limonène fond à 103° , et a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +73^{\circ}3$ ⁽¹⁾. Il semble donc, que le limonène ci-dessus, était mélangé de dipentène ; d'ailleurs cela était à prévoir d'après son pouvoir rotatoire.

(1) O. WALLACH et CONRADY. — *Ann. Chem.*, 1889, t. 252, p. 141.

CHAPITRE IV

Action de l'acide picrique sur le l-pinène β ou nopinène

J'ai fait réagir en présence de 60 gr. de benzine cristallisable, 40 gr. d'acide picrique, sur 200 gr. de nopinène $\rho = - 18^{\circ}50'$ de la façon suivante ; on a introduit ces corps dans un ballon à fond rond, surmonté d'un réfrigérant ascendant, et on a chauffé le tout dans un bain de glycérine à 120° pendant une demi-heure (il faut avoir soin d'agiter constamment le contenu du ballon). Après un quart d'heure de chauffage, tout l'acide picrique était dissous ; on a cependant continué à chauffer pendant un autre quart d'heure, afin que la réaction soit complète. Celle-ci semble se faire plus rapidement et plus complètement qu'avec le *d*-pinène α .

En opérant de la même façon qu'avec le *d*-pinène α , j'ai obtenu finalement :

1 ^{er} picrate brut.....	18 gr.
2 ^e » »	45 gr.
3 ^e » »	2 gr. 85
Carbures incolores.....	85 gr.
Carbures colorés en rouge.....	17 gr.

D'après ces résultats, on constate que 100 gr. d'acide picrique

mis en œuvre, donnent 45 gr. de 1^{er} picrate, 112 gr. du second, et 7 gr. du troisième. Par rapport au *l*-pinène β , on trouve que 100 gr. de nopinène, donnent respectivement environ, 9, 22.5 et 1.40 gr. des trois picrates.

a) Etude des picrates

1^{er} Picrate. — Le 1^{er} picrate brut a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -67^{\circ},47$, et fond à 130-131°. Pour le purifier, je l'ai soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95° bouillant.

1^{re} Cristallisation. — 9 gr. de 1^{er} picrate $[\alpha]_D = -67^{\circ},47$ P, F = 130-131°, ont été dissous dans 150 cc d'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement, j'ai obtenu 6 gr. 70 de picrate, fusible à 134° et ayant $[\alpha]_D = -73^{\circ},52$

$\frac{p}{\text{—}}$	$\frac{v}{\text{—}}$	$\frac{l}{\text{—}}$	$\frac{\rho}{\text{—}}$	$\frac{[\alpha]_D}{\text{—}}$
dans CHCl ³ 0 gr. 1972	10 cc	2 dm	— 2°54'	— 73°52

2^e Cristallisation. — 6 gr. 50 de picrate $[\alpha]_D = -73^{\circ},52$, P, F = 134°, ont été dissous dans 160 cc d'alcool à 95° bouillant.

Rendement : 5 gr. $[\alpha]_D = -77^{\circ},60$, P. F = 134°.

Ce picrate ainsi purifié, se présente sous forme de petites lamelles brillantes jaune clair. Il est soluble à chaud dans l'alcool, le toluène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, l'acétone, l'acide acétique cristallisable.

A froid, il est très soluble dans l'éther et le chloroforme. Il est lévogyre $[\alpha]_D = -77^{\circ},60$ et fond à 134°. Ce picrate, soumis à l'analyse, a fourni les chiffres suivants :

Combustion. — Substance : 0,2113, CO² : 0,4078, H²O : 0,0990 soit en centièmes :

trouvé % : C = 52,63
H = 5,21

Calculé pour la formule $C^{10}H^{14}, C^6H^2(NO^2)^3OH$:

$$C = 52,60$$

$$H = 5,20$$

2^e Picrate. — Brut, le 2^e picrate a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -13^{\circ},07$, et fond à $88-89^{\circ}$. Il a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95° bouillant.

1^{re} Cristallisation. — 21 gr. de picrate $[\alpha]_D = -13^{\circ},07$, P, F = $88-89^{\circ}$, dissous dans 100 cc d'alcool à 95° bouillant, ont donné 16 gr. d'un produit $[\alpha]_D = -5^{\circ},60$, P, F = 107° .

2^e Cristallisation. — 15 gr. de picrate $[\alpha]_D = -5^{\circ},60$, P, F = 107° , ont été dissous dans 100 cc d'alcool à 95° bouillant. On a récolté 12 gr. de cristaux, ayant $[\alpha]_D = -4^{\circ},54$, et fusibles à 107° . Le progrès étant peu sensible, on n'a pas purifié davantage le produit.

Ce picrate, après deux cristallisations dans l'alcool, est formé de petits cristaux jaune pâle, solubles à froid dans l'éther et le chloroforme, insolubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'alcool, le sulfure de carbone, et l'acide acétique cristallisable.

3^e Picrate. — Non purifié, le 3^e picrate a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +5^{\circ},17$, et fond à $98-99^{\circ}$.

Il a été soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95° bouillant.

1^{re} Cristallisation. — 2 gr. 50 de picrate $[\alpha]_D = +5^{\circ},17$, P. F = $98-99^{\circ}$, ont été dissous dans 15 cc d'alcool à 95° bouillant.

Rendement : 1 gr. 50 de picrate $[\alpha]_D = +5^{\circ},51$, P. F = 106° .

2° *Cristallisation.* — 1 gr. 30 de picrate $[\alpha]_D = + 5^{\circ},51$, P.F = 106° , dissous dans 15 cc d'alcool à 95° bouillant, ont fourni 1 gr. de cristaux fusibles à 106° et ayant $[\alpha]_D = + 3^{\circ},72$

	$\frac{p}{\text{—}}$	$\frac{v}{\text{—}}$	$\frac{l}{\text{—}}$	$\frac{\rho}{\text{—}}$	$\frac{[\alpha]_D}{\text{—}}$
dans CHCl ³	0,5814	10 cc	2 dm	+ 0°26'	+ 3°,72

Ce 3° picrate purifié, se présente sous l'aspect de petits cristaux jaunâtres. Il a les mêmes caractères de solubilité que le 2° picrate.

SAPONIFICATION DES PICRATES OBTENUS A PARTIR DU 1-PINÈNE $\mathcal{E}$

SAPONIFICATION DU 1^{er} PICRATE. — 10 gr. de 1^{er} picrate $[\alpha]_D = - 77^{\circ},60$, P.F = 134° , ont été saponifiés de la même façon que les pirates obtenus à partir du pinène α . J'ai obtenu 3 gr. 50 de bornéol C¹⁰H¹⁸O fusible à 202° . Le pouvoir rotatoire de ce bornéol a été pris dans l'alcool absolu et le toluène.

	$\frac{p}{\text{—}}$	$\frac{v}{\text{—}}$	$\frac{l}{\text{—}}$	$\frac{\rho}{\text{—}}$	$\frac{[\alpha]_D}{\text{—}}$
Dans l'alcool	0,7777	10 cc	2 dm	— 5°24'	— 34°,71
Dans le toluène	0,7797	10 cc	2 dm	— 5°28'	— 35°,03

D'après les équations indiquées page 39, on a :

$$x = \frac{37,33 - 34,71}{70,23} = \frac{2,62}{70,23} = 0,037$$

$$x' = \frac{37,87 - 35,03}{56,80} = \frac{2,84}{56,80} = 0,05$$

x et x' sont un peu différents, mais assez peu pour que les variations observées ne rentrent pas dans le cadre des erreurs d'expérience ; on peut en conclure toutefois que le picrate

initial est un mélange d'éthers picriques de bornyle, et d'isobornyle, ne contenant que très peu de ce dernier.

Transformation du bornéol en camphre. — Oxydé par le procédé de de Montgolfier, le bornéol précédent, a fourni un camphre, qui après purification par sublimation, fondait à 174° et avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -41^{\circ},08$.

	ρ	v	l	ρ	$[\alpha]_D$
	—	—	—	—	—
dans l'alcool absolu	0,7303	10 cc	2 dm	-6°	$-41^{\circ},08$

SAPONIFICATION DU 2° PICRATE. — J'ai saponifié 35 gr. de 2° picrate $[\alpha]_D = -4^{\circ},54$, P. F. = 107° , par un mélange de 52 cc. 50 de lessive de soude pure et 87 cc. 50 d'eau distillée. Après la saponification, j'ai obtenu 14 gr. d'alcools liquides $[\alpha]_D = -8^{\circ},22$, qui ont été oxydés par un mélange de 21 gr. d'acide azotique ordinaire et 21 gr. d'acide azotique fumant.

L'oxydation terminée, j'ai ajouté dans le ballon où s'est fait la réaction 200 cc. d'eau distillée, et ai décanté ensuite la couche huileuse. Celle-ci, après avoir été agitée avec de la lessive de soude, pour la débarrasser des dérivés nitrés, a été entraînée par la vapeur d'eau; j'ai obtenu 6 gr. d'une huile incolore, ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -52^{\circ},94$.

	ρ	v	l	ρ	$[\alpha]_D$
dans l'alcool absolu	0,79	10 cc	2 dm	$-8^{\circ}22'$	$-52^{\circ},94$

Ce pouvoir rotatoire élevé, indique que la cétone obtenue ne peut être que de la fenchone, souillée de camphre. Néanmoins, j'ai tenu à faire l'oxime; le mélange a donc été traité selon la méthode de Rimini, modifiée par M. Delépine.^(*) de la

(*) M. DELÉPINE. — *Bull. Soc. chim.*, [4], 1924, t. 35, p. 330.

façon suivante : dans un petit ballon à fond rond, surmonté d'un réfrigérant à reflux, on a mis :

Cétone.....	6 gr.
Alcool à 95°	26 gr.
Soude en bâtons.....	12 gr.
Chlorhydrate d'hydroxylamine	2 gr. 15

et on a chauffé le tout au bain-marie bouillant pendant trois heures. Après ce temps, il a été ajouté dans ce ballon, trois fois de suite, et toutes les trois heures, 2 gr. 15 de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Lors de la dernière addition de ce sel, on a prolongé le chauffage pendant cinq heures. On a ensuite chassé la moitié du volume de l'alcool initial, et ajouté 200 cc. d'eau distillée. La fenchonoxime formée, a été ainsi précipitée. Essorée, elle a été dissoute avec de l'acide chlorhydrique dilué au $\frac{1}{10}$, et reprécipitée par addition d'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline. J'en ai obtenu 4 gr., ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -74^{\circ}67$. Cette fenchonoxime a été purifiée : on l'a dissoute dans une quantité suffisante d'alcool (6 à 7 cc. pour 1 gr.) et on a ajouté un poids égal de soude. Le mélange a été dilué dans quatre volumes d'eau distillée. La fenchonoxime a été précipitée ; la camphoroxime qui la souillait, retenue par l'alcali, a été séparée à son tour par l'acide acétique. En définitive, j'ai obtenu 2 gr. de fenchonoxime, ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -124^{\circ},45$, et 0 gr. 15 de camphoroxime $[\alpha]_D = +23^{\circ},8$,

	$\frac{p}{-}$	$\frac{v}{-}$	$\frac{l}{-}$	$\frac{\rho}{-}$	$\frac{[\alpha]_D}{-}$
dans l'alcool absolu					
<i>fenchonoxime</i>	0 gr. 4955	10 cc	2 dm	- 12°20'	- 124°,45
<i>camphoroxime</i>	0 gr. 1396	10 cc	2 dm	+ 0°40'	+ 23°,8

SAPONIFICATION DU 3^e PICRATE. — Saponifiés de la même façon que tous les autres picrates, 4 gr. 50 de 3^e picrate [$\alpha_D = + 3^{\circ}72$, P. F. = 106° , ont fourni 1 gr. 70 d'alcools liquides que je n'ai pas cru devoir oxyder ; vraisemblablement, ils sont constitués surtout de fenchol $C^{10}H^{18}O$.

b) Etude des carbures récupérés

Les carbures récupérés bouillent dans les mêmes intervalles, et ont les mêmes pouvoirs rotatoires que ceux obtenus pour l'essence de pin d'Alep, à l'inversion du pouvoir rotatoire près, bien entendu. Distillés plusieurs fois dans le vide, sous 20 mm. de pression, 240 cc. de ces carbures ont fourni les fractions suivantes :

1)	38 cc.....	ρ sous 1 dm = $- 40^{\circ}$
2)	20 cc.....	$- 40^{\circ}10'$
3)	27 cc.....	$- 40^{\circ}30'$
4)	45 cc.....	$- 41^{\circ}$
5)	15 cc.....	$- 41^{\circ}30'$
6)	26 cc.....	$- 42^{\circ}15'$
7)	9 cc.....	$- 43^{\circ}$
8)	8 cc.....	$- 44^{\circ}$
9)	8 cc.....	$- 46^{\circ}$
10)	5 cc.....	$- 52^{\circ}40'$
11)	5 cc.....	$- 56^{\circ}30'$
12)	15 cc.....	$- 66^{\circ}20'$
13)	10 cc.....	$- 70^{\circ}$
14)	9 cc résidu.	

Les premières fractions ont l'odeur de pinène, les dernières ont nettement l'odeur du limonène.

CARACTÉRISATION DU PINÈNE DANS LES FRACTIONS DE TÊTE DES CARBURES RÉCUPÉRÉS. — Les

fractions (1) et (2), examinées au point de vue de leur dispersion rotatoire, ont fourni les chiffres suivants :

	λ	589	579	546	492	436	404
(1)	$\rho = -40^{\circ}$	1	1,02	1,49	1,44	1,96	2,25
(2)	$\rho = -40^{\circ}10'$	1	1,03	1,17	1,44	1,98	2,28

On voit d'après cela, que la dispersion spéciale du nopinène n'est presque plus perceptible ; il est fort probable qu'il en reste très peu. Au contraire, les chiffres indiqués plus haut, montrent que les fractions de tête doivent contenir du *l*-pinène α . C'est ce que j'ai vérifié. Soumis à l'oxydation permanganique, 13 gr. 50 de carbures $\rho = -40^{\circ}$, ont fourni 6 gr. 90 d'acide pinonique bien cristallisé. J'ai fait la semi-carbazone de cet acide, et ai obtenu 6 gr. d'un produit ayant $[\alpha]_D = -85^{\circ}30$. Le pouvoir rotatoire élevé de cette semi-carbazone prouve bien que les produits de tête des carbures récupérés sont constitués par du *l*-pinène α .

De sorte que l'acide picrique transforme, pour ainsi dire instantanément, une partie du pinène β en pinène α .

CARACTÉRISATION DU CAMPHÈNE DANS LES FRACTIONS DE TÊTE DES CARBURES RÉCUPÉRÉS.

— Je n'ai pas isolé le camphène, mais en soumettant à la chlorhydratation la fraction $\rho = -42^{\circ}50'$, j'ai obtenu des chlorhydrates d'une activité faible $[\alpha]_D = -24^{\circ}91$ en égard au pouvoir rotatoire élevé des carbures.

En traitant ensuite ces chlorhydrates par de l'acétate de potassium en solution alcoolique, j'ai pu recueillir un chlorhydrate très lévogyre ayant $[\alpha]_D = -32^{\circ}23$ parce que le chlorhydrate de camphène présent a été décomposé.

CARACTÉRISATION DU LIMOGÈNE DANS LES FRACTIONS DE QUEUE DES CARBURES RÉCUPÉRÉS. — J'ai soumis à la bromuration 10 cc. de carbures, distillant à 177° et ayant une rotation de -70° . Il s'est formé 2 gr. 50 de tétrabromure de limonène $C^{10}H^{16}Br^4$, fusible à 102° et ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -40^{\circ}$.

PICRATE RACÉMIQUE. — J'ai dissous dans 60 cc. d'alcool à 95° bouillant, 1 gr. de picrate $[\alpha]_D = +73^{\circ}50$, P. F. = 134° et 1 gr. de picrate $[\alpha]_D = -73^{\circ}50$, P. F. = 134° .

Par refroidissement de la solution, il s'est formé 1 gr. 70 d'un picrate inactif sur la lumière polarisée, fusible à 134° . Ce n'était autre que le picrate racémique.

CONCLUSIONS

Les longues et patientes recherches de Bouchardat et Lafont ont fait entrevoir que les acides minéraux et organiques, réagissant sur les essences de térébenthine ou les térébenthènes d'autres essences, fournissent des éthers bornyliques et fenchyliques.

M. Delépine a démontré que la formation des dérivés fenchyliques était parfaitement due aux pinènes α et β , ce que l'on avait mis en doute antérieurement. Il a toujours obtenu des dérivés d'une grande activité optique ; le carbure non combiné garde son pouvoir rotatoire ; les carbures transformés (pinène α issu du pinène β , ou limonène et camphène issus des deux pinènes) sont également actifs.

Mes expériences me permettent de conclure que : 1^o l'acide picrique, quoique étant un cas particulier de fonction acide, concourt à la double production d'éthers actifs de bornéols et d'éthers actifs de fenchols, lorsqu'il se fixe sur le *d*-pinène α ou le pinène β .

2^o Les carbures récupérés, après réaction de l'acide picrique, renferment du pinène α non combiné ou issu du pinène β , du

camphène et du limonène, tous actifs sur la lumière polarisée.

Paris, le 30 octobre 1925.

A. ADIDA.

VU BON A IMPRIMER :

Le Président de la Thèse

DELÉPINE

VU

Le Doyen de la Faculté

RADAIS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris

P. LAPIE.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris.
Novembre 1925.
